

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-58650

(43) 公開日 平成9年(1997)3月4日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 6 5 D 1/09			B 6 5 D 1/00	B
B 3 2 B 1/02			B 3 2 B 1/02	
27/34			27/34	
29/00			29/00	

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平7-230667	(71) 出願人	391025350 東京製紙株式会社 静岡県富士宮市小泉866番地
(22) 出願日	平成7年(1995)8月17日	(72) 発明者	坂本 辰彦 静岡県富士宮市小泉866番地 東京製紙株式会社内
		(72) 発明者	岡阪 秀真 静岡県富士宮市小泉866番地 東京製紙株式会社内

(54) 【発明の名称】 紙容器

(57) 【要約】

【解決手段】 ポリアミド樹脂の層を含む樹脂層と、密度が0.60~0.95 g/cm<sup>3</sup>、長手方向のこわさが厚さ1 μm当たり0.4~0.9 gf・cmである紙との積層体からなる紙容器。

【効果】 液体飲料やオイルなどを充填して長期間保存しても内容物の劣化、変質がなく、しかも変形による外観低下が起こらない。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 メタキシリレンジアミンとアジピン酸との重縮合反応で生成されるポリアミド樹脂の層を含む樹脂層と紙との積層体からなる紙容器において、紙の密度が  $0.60 \sim 0.95 \text{ g/cm}^3$ 、長手方向のこわさが厚さ  $1 \mu\text{m}$  当たり  $0.4 \sim 0.9 \text{ gf} \cdot \text{cm}$  であることを特徴とする紙容器。

【請求項 2】 紙が針葉樹から得られたパルプを 40 重量%以上含有しているものであることを特徴とする請求項 1 に記載の紙容器。

【請求項 3】 紙にポリエチレンイミン系アンダーコート剤が含有または塗布されていることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の紙容器。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は液体状内容物を充填するに適した紙容器に関する。さらに詳しくはメタキシリレンジアミンとアジピン酸との重縮合反応で生成されるポリアミド樹脂の層を含む樹脂層と紙との積層体からなる紙容器に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来から、紙と樹脂層との積層体からなる紙容器は、軽量であること、使用後に回収、再利用が可能であること、焼却時の発熱量が比較的少ないことなどの利点から、果汁、アルコール飲料、油類、洗剤など液状物の容器として広く使用されている。紙と樹脂層との積層体からなる紙容器は、積層する樹脂層の種類によって酸素、水蒸気などの気体の遮断性（ガスバリアー性という場合がある）、内容物の風味の保存性等が異なることから、種々の樹脂層を積層した紙容器が提案されている。

【0003】 これらの樹脂層の中で、メタキシリレンジアミンとアジピン酸との重縮合反応で生成されるポリアミド樹脂の層は、ガスバリアー性が優れ、内容物が酸化や変質しにくいこと、熱安定性が良好で積層体を容器に成形する際、熱接着のために加熱しても有害な分解物の生成が少ないことなどの優れた特性を有していることが知られている。このため XD-6 構造単位を含有する樹脂層と紙との積層体からなる紙容器（特開昭 53-119984 号公報、特開平 3-49953 号公報など）、あるいはさらに他の種類のポリアミド樹脂層を組み合わせた紙との積層体からなる紙容器（特開平 6-305086 号公報）などが提案されている。しかしながら、これらの提案にしたがって紙容器を製造すると、積層体から容器の形状に折り曲げるためのいわゆる野線を付ける工程で紙に微小な割れが発生しやすく、また得られた紙容器に内容物を充填して 1～2 週間常温で保存すると容器が変形して外観が著しく悪化し、商品価値が低下する。この現象はメタキシリレンジアミンとアジピン酸との重縮合反応で生成される樹脂の機械的性質や吸水性が

関連していると考えられる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的とするところは、加工性が良好で、内容物を充填した状態で保存しても、形態の変化が少なく外観の良好なメタキシリレンジアミンとアジピン酸との重縮合反応で生成されるポリアミド樹脂層と紙との積層体からなる紙容器を得ることである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記目的について鋭意検討をした結果、メタキシリレンジアミンとアジピン酸との重縮合反応で生成されるポリアミド樹脂の層を含む樹脂層と紙との積層体からなる紙容器において、紙の密度が  $0.60 \sim 0.95 \text{ g/cm}^3$ 、長手方向のこわさが厚さ  $1 \mu\text{m}$  当たり  $0.40 \sim 0.90 \text{ gf} \cdot \text{cm}$  であることを特徴とする紙容器によって達成されることを見出し、本発明を完成するに至った。

## 【0006】

【発明の実施の形態】 本発明の紙容器は、メタキシリレンジアミンとアジピン酸との重縮合反応で生成されるポリアミド樹脂の層を含む樹脂層と紙との積層体からなるものである。

【0007】 本発明において、メタキシリレンジアミンとアジピン酸との重縮合反応で生成されるポリアミド樹脂とは、樹脂のすべてがメタキシリレンジアミンとアジピン酸との重縮合反応で生成する構造単位からなるもの、メタキシリレンジアミンを主体とし少量のバラキシリレンジアミンとアジピン酸との重縮合反応で生成する構造単位からなるもの（以下、メタキシリレンジアミンとアジピン酸との重縮合反応で生成される構造単位またはメタキシリレンジアミンを主体とし少量のバラキシリレンジアミンとアジピン酸との重縮合反応で生成する構造単位を XD-6 構造単位ということがある）、あるいは m- および/または p- キシリレンジアミンとアジピン酸を主体としそれに他のジアミンあるいはジカルボン酸を共重合したポリアミド樹脂をいう。これらの共重合が可能なジアミンの例としてはエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミンなどが挙げられる。また、これらの共重合が可能なジカルボン酸の例としてはセバシン酸、コルク酸、グルタル酸、アゼライン酸などが挙げられる。共重合ポリアミド樹脂の場合、樹脂のガスバリアー性、結晶性を適度に維持するために XD-6 構造単位の含有量が 60 モル%以上であることが好ましい。

【0008】 また、XD-6 構造単位を含有するポリアミド樹脂の層は、XD-6 構造単位を 90 モル%以上有するポリアミド樹脂に他のポリアミド樹脂を混合したものであってもよく、混合する他のポリアミド樹脂の例としてはナイロン 6、ナイロン 66、ナイロン 46、ナイ

ロン610、ナイロン12などが挙げられる。さらにまた、所望によってはポリアミド以外の樹脂、例えばポリエチレン、エチレンービニールアルコール共重合体、エチレンーアクリル酸共重合体、エチレンー無水マレイン酸共重合体、ポリエステル、ポリカーボネートなどを少量混合することができる。樹脂の混合物の場合、ガスバリアー性を過度に低下させないために、XD-6構造単位を90モル%以上有するポリアミド樹脂が60重量%以上含有することが好ましい。

【0009】本発明における樹脂層は、単層であっても、また2層以上の多層のものであってもよいが、その少なくとも1層はXD-6構造単位を有するポリアミド樹脂であることが必要である。XD-6構造単位を含有するポリアミド樹脂の層に他の樹脂の層を複合した樹脂層でもよい。XD-6構造単位を有するポリアミド樹脂の層に複合する樹脂の例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニールアルコール、エチレンービニールアルコール共重合体、ポリ塩化ビニリデン、ポリステレン、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル、ポリカーボネートなどが挙げられ、これらの樹脂の層は未延伸のもので、1軸または2軸延伸してあるものでもよい。樹脂層の厚さは、紙容器の内容物の種類、性質にもよるが、5~40 $\mu\text{m}$ が好ましい。

【0010】また、これらの樹脂層に、遮光性の付与あるいはガスバリアー性の一層の向上などを目的に、アルミニウム箔、スズ箔などの金属層を複合することもできる。本発明において、XD-6構造単位を有するポリアミド樹脂の層は、本発明の容器を構成する積層体の任意の位置に設けることができるが、容器の状態にした際、紙よりも内側に設けることが好ましく、さらには、紙と容器を成形するときの熱接着に適した低密度ポリエチレン、直鎖ポリエチレン、低密度直鎖ポリエチレン、ポリプロピレンなどのヒートシール性樹脂の層との間に設けるのが好ましい。

【0011】本発明における積層体を構成する紙は、天然繊維、合成繊維またはこれらの混合物を抄造して得られるものであれば特に制限はなく、抄造に用いられる天然繊維としては、針葉樹パルプや広葉樹パルプなどの木材繊維、綿糸、サトウキビ、竹などをパルプ化した植物繊維、羊毛、絹糸などの動物性繊維などが挙げられる。また、合成繊維としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリアミド、酢酸セルロースなどが挙げられる。これらの繊維から得られた紙の中で、紙の機械的性質、熱的性質の面から木材パルプから得られたものが好ましく、引っ張り強度が高くなる点から針葉樹パルプが乾燥状態で全パルプの40重量%以上を占める木材パルプから抄造されたものが特に好ましい。

【0012】また本発明において用いられる紙は、樹脂層との接着性を向上させるために、オレフィン系、ポリエチレンイミン系、イソシアネート系、ポリエステル

系、ポリウレタン系、ビニル系のアンダーコート剤を紙の抄造時に含有させるかあるいは抄造後に紙の表面に塗布されていることが望ましい。これらのアンダーコート剤の中でポリエチレンイミン系アンダーコート剤が好ましく用いられる。本発明において用いられる紙は、その密度が0.60~0.95 $\text{g}/\text{cm}^3$ であることが必要であり、特に0.65~0.90 $\text{g}/\text{cm}^3$ が好ましい。紙の密度が0.60 $\text{g}/\text{cm}^3$ に満たない場合は、積層体から容器の形状に折り曲げるための罫線を付ける工程で紙に微小な割れが発生しやすく、良好な紙容器の生産率が著しく低下する。これはXD-6構造単位を含有するポリアミド樹脂の層の弾性率が比較的高いために、罫線の高さを他の樹脂を積層した場合より高くする必要のあることに起因していると考えられる。紙の密度が0.95 $\text{g}/\text{cm}^3$ を超える場合は、紙自体が折り曲げにくいという点に、XD-6構造単位を含有するポリアミド樹脂の層の弾性率が高いため、罫線にそった折り曲げが困難になり、得られた容器の形状が不良になる。なお本発明において、紙の密度とは、JISP1118の「紙及び板紙の密度と試験方法」に準じて測定した値をもって定義される。

【0013】さらに、本発明において用いられる紙の長手方向のこわさは、厚さ1 $\mu\text{m}$ 当たり0.40~0.90 $\text{gf}\cdot\text{cm}$ であることが必要であり、好ましくは0.45~0.80 $\text{gf}\cdot\text{cm}$ である。ここで紙の長手方向とは、紙を抄造する際の長手方向を意味する。通常、容器用に紙を用いる場合は、紙の長手方向が内容物の重力を受ける水平方向と平行になるように使用する。紙の長手方向のこわさが厚が1 $\mu\text{m}$ 当たり0.40 $\text{gf}\cdot\text{cm}$ 未満の場合は、例えば得られたカートン状紙容器に果汁、アルコール飲料など水分の占める割合が多い内容物を充填して1~2週間常温で保存すると、容器胴部の水平方向断面の4角形の折り曲げ部が円形状に変形し、容器の下部が膨れた状態になって外観が著しく低下する。また紙の長手方向のこわさが厚が1 $\mu\text{m}$ 当たり0.90 $\text{gf}\cdot\text{cm}$ を超えると、積層体から容器の形状に折り曲げるための罫線を付ける工程で、罫線の高さを著しく高くする必要があり、このために樹脂層の微小部分の破壊（ピンホール）が発生し、ガスバリアー性が低下して、内容物の劣化を起しやすくなる。なお本発明において、紙のこわさとは、JISP8125の「荷重曲げ方法による板紙のこわさ試験方法」に準じて測定し、1 $\mu\text{m}$ 当りに換算した値をもって定義される。

【0014】樹脂層と紙との積層体を得る方法としては、ウレタン系、アクリル系、ポリエステル系などの接着剤を用い、事前にフィルム状にした樹脂層を形成する各樹脂の層の間ならびに樹脂層と紙とをドライラミネートする方法、樹脂層を構成する樹脂の層を事前にフィルム状に成形したものをサンド・ラミネートする方法、樹脂層を形成する樹脂を順次押出ラミネートする方法、複

数の押出機ならびにフィードブロックを用いて同時に多層溶融押出をしてラミネートする方法、あるいはサンド・ラミネート、ドライラミネート、溶融押出ラミネートを適宜組み合わせる方法などを用いることができる。

【0015】さらに、樹脂層を形成する各樹脂の層の間、樹脂層と紙との間の接着性を向上させるために、接着性の高い樹脂の層を設けたり、ラミネートする工程中、あるいは事前にコロナ処理、プラズマ処理、オゾン処理などの物理科学的処理をすることができる。接着性の高い樹脂としては、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、無水マレイン酸変性エチレン-酢酸ビニル共重合体、無水マレイン酸変性ポリエチレン、エチレン-アクリル酸メチル共重合体、エチレン-メタアクリル酸メチル共重合体、無水マレイン酸変性ポリプロピレン、アイオノマー共重合体などが挙げられる。

【0016】かくして得られたXD-6構造単位を有するポリアミド樹脂の層を少なくとも1層含む樹脂層と紙との積層体から、目的容器を展開した状態に打ち抜く工程、罫線を付ける工程、必要によっては内容物と紙の断面が接触しないように胴部の接着部分を外側に折り曲げる工程（スカイプ加工）、胴部を接着する工程、底部ならびに頭部を成形する工程など通常の容器製造工程を経て目的の紙容器を得ることができる。

【0017】上記によって得られた本発明の紙容器は、種々の形、サイズのカートン、カップなどとして、また果汁、牛乳やヨーグルトなどの乳飲料、アルコール飲料、ミネラルウォーター、サラダオイルなど食用油、工業油、洗剤などの容器として好適に使用することができる。

#### 【0018】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例、比較例に記載の各物性の測定方法は以下の通りである。

#### 【0019】(1) 容器の変形量

底部と上部が密閉された4角形筒型の胴部を立てた形状の紙容器において、水平方向とそれに正確に垂直方向に立てた平面に対し、容器の4角形筒型部分の一部が軽く接した状態で、4角形筒型部分の最上部の1辺が垂直平面に平行になるように容器を置いて、前記平行線と垂直平面との距離を測定した。容器の製造過程で、4角形筒型部分の折り曲げ性が不良な場合や、容器に内容物を充填して保存している間に、4角形筒型部分の下部が膨らんだり（胴ぶくれ）して容器が変形すると、この測定値は大きくなる。なお、この値が10mm以上のものを形態不良容器とした。

#### (2) 表面欠陥

容器100本について、各容器の4角系筒部の4か所の折り曲げ部に、紙の微小な割れに伴う表面欠陥があると発色する検査液（レッドチェック液）を塗布して欠陥の

個数を観察し、容器100本当たりの個数で表示した。なお、この値が10個以上を不良容器とした。

#### (3) 容器の気体遮断性

65℃の温水を充填後3週間常温で保存し、容器の4角形筒型の上部の各面が垂直の場合あるいは容器の内側に湾曲している場合を気体遮断性良とし、4角形筒型の上部の各面が容器外側に湾曲している場合を気体遮断性不良とした。温水を充填後、常温にすると容器内は減圧になり、容器の気体遮断性が良い場合は、4角形筒型の上部の各面は垂直あるいは容器の内側に湾曲し、気体遮断性不良の場合は各面が容器外側に湾曲する。

#### (4) 樹脂の相対粘度

樹脂1gを96%硫酸100mlに溶解し、25℃で溶液粘度を測定した値であり、次式から算出した。

相対粘度＝樹脂硫酸溶液の落下秒数／硫酸の落下秒数

#### 【0020】実施例1

複数の押出機、フィードブロックならびにTダイを備えた共押出しラミネーターを用い、針葉樹パルプ90重量%、広葉樹パルプ10重量%からなり、坪量405g/m<sup>2</sup>、密度0.75、長手方向のこわさが厚が1μm当たり0.72gf・cmである紙の面にコロナ処理をしながら、若干のp-キシリレンジアミンを含有したm-キシリレンジアミンとアジピン酸から合成された相対粘度3.6のポリアミド樹脂10μm、変性ポリオレフィン「モディックF230OK」（三菱化学製）10μm、低密度ポリエチレン「ノバテックL300」（三菱化学製）60μmの順にTダイ内で積層された樹脂を、XD-6構造単位のみからなるポリアミド樹脂の層が紙に接するようにラミネートした。さらに、上記ラミネートした紙の反対面に低密度ポリエチレン「ノバテックL300」（三菱化学製）20μmを押しラミネートして積層体を得た。前記の積層体から、打ち抜き、罫線付け、スカイプ、火炎加熱による胴部の熱接着の各工程を経て積層体をスリーブ状にした後、酒用の成形充填機を用いて1.8リットルの65℃の温水を充填した4角形の筒型の各辺が85cm、高さが25.7cmで上部が屋根型（ゲーベルトップ型）の紙容器を得た。水が充填された紙容器を立てた状態で3週間保存した後、表面欠陥の個数を観察、紙容器の変形量の測定ならびに気体遮断性の評価をした。結果を表1に示す。

#### 【0021】比較例1

坪量420g/m<sup>2</sup>、密度0.55、長手方向のこわさが厚が1μm当たり0.57gf・cmである紙を用いる以外は実施例1と同様にして、1.8リットルの水を充填した4角形の筒型の各辺が85cm、高さが25.7cmで上部が屋根型（ゲーベルトップ型）の紙容器を得た。評価結果を表1に示す。

#### 【0022】実施例2

針葉樹パルプ70重量%、広葉樹パルプ30重量%からなり、ポリエチレンイミン系アンダーコート剤「ディッ

クドライAC108」(大日本インキ化学工業製)をあらかじめグラビアで塗布した坪量 $310\text{ g/m}^2$ 、密度 $0.82$ 、長手方向のこわさが厚が $1\mu\text{m}$ 当たり $0.65\text{ gf}\cdot\text{cm}$ である紙を用い、またポリアミド樹脂として実施例1で用いたポリアミド樹脂70重量%と相対粘度 $3.3$ のナイロン66樹脂30重量%の混合ポリアミド樹脂を使用する以外は実施例1と同様にして、1.0リットルの温水を充填した4角形の筒型の各辺が $7\text{ cm}$ 、高さが $19.5\text{ cm}$ で上部が屋根型(ゲーベルトップ型)の紙容器を得た。評価結果を表1に示す。

【0023】比較例2

広葉樹パルプのみからなり、ポリエチレンイミン系アンダーコート剤「ディックドライAC108」(大日本インキ化学工業製)をあらかじめグラビアで塗布した坪量 $315\text{ g/m}^2$ 、密度 $0.78$ 、長手方向のこわさが厚が $1\mu\text{m}$ 当たり $0.35\text{ gf}\cdot\text{cm}$ である紙を使用する以外は、実施例2と同様にして、1.0リットルの水を充填した4角形の筒型の各辺がで上部が屋根型(ゲーベルトップ型)の紙容器を得た。評価結果を表1に示す。

【0024】実施例3

複数の押出機、押出しラミネート、サンドラミネートが各々可能な口金を備えたラミネーターを用い、針葉樹パルプ80重量%、広葉樹パルプ20重量%からなり、坪量 $430\text{ g/m}^2$ 、密度 $0.79$ 、長手方向のこわさが厚が $1\mu\text{m}$ 当たり $0.63\text{ gf}\cdot\text{cm}$ である紙の面にコロナ処理をしながら、前もって片面に低密度ポリエチレンを $15\mu\text{m}$ 、反対面に $60\mu\text{m}$ を積層したXD-6構造単位のみからなる樹脂70重量%とナイロン66樹脂30重量%の混合物からなるフィルムの低密度ポリエチレンを $15\mu\text{m}$ 積層した面とを低密度ポリエチレン「ペトロセン204」(東ソー製)を用い、厚さ $15\mu\text{m}$ でサンドラミネートした。ひきつずき紙の反対面に低密度ポリエチレン「ペトロセン204」(東ソー製) $20\mu\text{m}$ を押出しラミネートして樹脂層と紙の積層体を得た。この積層体を用い、実施例1と同様にして、1.8リットルの水を充填した4角形の筒型で上部が屋根型(ゲーベルトップ型)の紙容器を得た。評価結果を表1に示す。

【0025】

【表1】

表 1

	坪量 $\text{g/m}^2$	密度 $\text{g/cm}^3$	こわさ $\text{gf}\cdot\text{cm}$	表面欠陥 コ/器100本	容器変形量 mm	気体の 遮断性
実施例1	405	0.75	0.72	0	4	良
比較例1	420	0.55	0.57	26	16	不良
実施例2	310	0.82	0.65	0	6	良
比較例2	315	0.78	0.35	10	15	不良
実施例3	430	0.79	0.63	1	5	良

【0026】表1の結果から明らかなように、本願発明の紙容器は表面欠陥ならびに変形が少なく優れた性能を示すのに対し、密度(比較例1)や長手方向のこわさ(比較例2)が本発明の範囲をはずれると表面欠陥や変形が発生して良好な紙容器を得ることができないことがわかる。

【0027】

【発明の効果】本発明の紙容器は、液体飲料やオイルなどを充填して長期間保存しても内容物の劣化、変質がなく、しかも容器の外観が良好で、変形によって陳列棚からの取り出し難いなどのトラブルが発生しない。